

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 3 C 17/36		C 0 3 C 17/36	4 F 1 0 0
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 G 0 5 9
17/06		17/06	4 K 0 2 9
B 6 0 J 1/00		B 6 0 J 1/00	H
C 0 3 C 17/245		C 0 3 C 17/245	A
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 19 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-578259(P2000-578259)  
 (86)(22)出願日 平成11年10月20日(1999.10.20)  
 (85)翻訳文提出日 平成12年6月22日(2000.6.22)  
 (86)国際出願番号 P C T / F R 9 9 / 0 2 5 4 8  
 (87)国際公開番号 W O 0 0 / 2 4 6 8 6  
 (87)国際公開日 平成12年5月4日(2000.5.4)  
 (31)優先権主張番号 1 9 8 4 8 7 5 1 . 7  
 (32)優先日 平成10年10月22日(1998.10.22)  
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81)指定国 E P (A T , B E , C H , C Y ,  
 D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I  
 T , L U , M C , N L , P T , S E ) , C A , J P , P  
 L , U S

(71)出願人 サンーゴバン ビトラージュ  
 フランス国, 92400 クールボワ, アベ  
 ニュ ダルザス, 18, レ ミロワール  
 (72)発明者 シヒト, ハインツ  
 ドイツ連邦共和国, デー-06925 ベタウ,  
 ドルフシュトラッセ 72  
 (72)発明者 シュミット, ウベ  
 ドイツ連邦共和国, デー-04895 ファル  
 ケンベルク, オストシュトラッセ 7  
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明基材のための積層体

## (57)【要約】

本発明は、透明基材、特にガラス基材をコーティングするための積層体に関する。この積層体は、少なくとも1つの複合金属酸化物層を含み、この複合金属酸化物層は反応性カソードスパッタリングによって得ることができ、酸化Zn及び酸化Snを含有する。複合金属酸化物層は好ましくは、全金属量に対して、元素Al、Ga、In、B、Y、La、Ge、Si、P、As、Sb、Bi、Ce、Ti、Zr、Nb、及びTaのうちの1又は複数を0.5～6.5wt%含有している。機能層として銀層を有する積層体では、この複合金属酸化物層は、上端及び/又は下端の低反射率コーティングとして、拡散バリアーコーティングとして、低反射率コーティングの下側コーティングとして、及び/又は上端のオーバーコーティングとして使用することができる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 Zn及びSnを含有する合金ターゲットからの反応性カソードスパッタリングによって作られた少なくとも1種の複合金属酸化物層を含む積層体であって、前記複合金属酸化物層が、元素Al、Ga、In、B、Y、La、Ge、Si、P、As、Sb、Bi、Ce、Ti、Zr、Nb、及びTaのうちの1又は複数を含むことを特徴とする透明基材、特にガラス板のための積層体。

【請求項2】 前記元素Al、Ga、In、B、Y、La、Ge、Si、P、As、Sb、Bi、Ce、Ti、Zr、Nb、及び／又はTaの、前記複合金属酸化物層における量が、全金属の量に対して0.5～6.5wt%であることを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 前記複合金属酸化物層が、全金属の量に対してそれぞれ、35～70wt%のZn及び29～64.5wt%のSnを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の積層体。

【請求項4】 前記複合金属酸化物層が、66～69wt%のZn、29～32wt%のSn、及び1～4wt%のAl又はSbを含有することを特徴とする請求項3に記載の積層体。

【請求項5】 前記複合金属酸化物層が、銀のような金属でできた1又は複数の機能層を有する積層体の、下側反射防止層及び／又は上側反射防止層であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項6】 前記複合金属酸化物層が、多層積層体の拡散バリアー層であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項7】 前記複合金属酸化物層が、上側反射防止層及び／又は下側反射防止層の下層であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項8】 層の順序が、基材— $\text{SnO}_2$ —Me—Ag—Me— $\text{SnO}_2$ — $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$ であり、Meがブロック金属又はブロック合金、例えばTi、Ta、Zr、又はCrNiであることを特徴とする請求項7に記載の積層体。

【請求項9】 層の順序が、基材— $\text{SnO}_2$ — $\text{Me—Ag—Me—Zn}_x\text{S}_{ny}\text{Al}_z\text{O}_n$ — $\text{SnO}_2$  であり、 $\text{Me}$ がブロック金属又はブロック合金、例えば $\text{Ti}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Zr}$ 、又は $\text{CrNi}$ であることを特徴とする請求項7に記載の積層体。

【請求項10】  $\text{SnO}_2$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag}$  / 随意のブロック層 /  $\text{SnO}_2$  /  $\text{ZnSnO:Al}$  若しくは  $\text{Sb}$ 、の順序、又は  $\text{SnO}_2$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag}$  / 随意のブロック層 /  $\text{SnO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{SnO}_2$  /  $\text{ZnSnO:Al}$  若しくは  $\text{Sb}$ 、の順序によって特徴付けられる請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項11】  $\text{Ag}$ 、 $\text{NiCr}$ 、鋼のような金属、又は $\text{TiN}$ 若しくは $\text{ZrN}$ のような窒化物の、少なくとも1つの機能層を持つことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項12】 太陽光防止性、低放射率反射防止性、又は電氣的機能を持つことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項13】 前記複合層がスピネル構造であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項に記載の積層体によって少なくとも1つの面をコーティングされた硬質又は可撓性のポリマー材料又はガラスの透明基材。

【請求項15】 請求項14に記載の基材を組み込んだモノリシック、積層、又は多重グレージング。

【請求項16】  $\text{Zn}$ 及び $\text{Sn}$ と、元素 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ のうちの少なくとも1つの元素とを含む金属ターゲットからの反応性スパッタリングによって、前記複合層を堆積させることを特徴とする請求項1～13のうちの1項に記載の積層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、透明基材、特にガラス板のための積層体に関し、この積層体は、Zn及びSnを含有する合金ターゲットからの反応性カソードスパッタリングによって作った少なくとも1つの複合金属酸化物の層を有する。この層を堆積させる基材は、透明有機ポリマーで作ることができ、また硬質又は可撓性であってよい。硬質ポリマー基材は、ポリカーボネート類又はある種のポリウレタン類から選択することができる。これらは、メチルメタクリレートPMMAであってもよい。可撓性基材は例えば、ポリエチレンテレフタレートPETでよく、そのフィルムはその後、ガラス板間において2つの熱可塑性樹脂シート（例えばポリビニルブチラルPVB）と共に積層することができる。

## 【0002】

ヨーロッパ特許出願第0,183,052号及び同第0,226,993号明細書は、透明度が高い低放射性積層体を開示しており、ここでは、金属機能層、特に薄い銀層が2つの誘電体反射防止層の間に埋め込まれている。ここでこの誘電体は、亜鉛／スズ合金の酸化生成物である。これらの誘電体酸化物層は、Zn／Sn合金からなる金属ターゲットから、酸素含有作業ガスを用いて、磁場促進反応性カソードスパッタリング法を使用してスパッタリングする。Zn：Sn比に依存して、この様にして作られた複合酸化物層は、比較的多量の又は比較的小量のスズ酸亜鉛 $Zn_2SnO_4$ を含む。この層は、特に機械的及び化学的安定性に関してかなり良好な性質を与える。重量によるZn：Sn比が46：54から50：50%のZn：Sn合金は、ターゲットとして使用するのに好ましい。

## 【0003】

工業的な積層体のスパッタリングプロセスでは、Zn／Sn合金ターゲットからの $Zn_2SnO_4$ 層のスパッタリングは、純粋なZnO又は $SnO_2$ 層のスパッタリングよりもかなり困難である。これは、特にスパッタリングプロセスの開始において、スパッタリング容器の一部及びターゲットの材料が絶縁効果を示し、それによって欠陥のある製品、そして製品の廃棄がもたらされることによる。更に、このタイプの合金ターゲットは、ゆっくりとしたスパッタリング速度で操

作しなければならない。つまり、電力を低下させなければならない。これは、特に共融組成領域においては、ターゲット合金の融点が、それぞれの2つの成分の融点よりも低いことによる。従って、このタイプのターゲットの冷却は、特に強力でなければならない。これは、特に設計されたターゲットでのみ達成することができ、その製造にはかなりの費用がかかる。

#### 【0004】

本発明の目的は、スズ酸亜鉛を含有する誘電体層の機械的及び化学的性質を更に改良することと、Zn/Sn合金のスパッタリングプロセスの難点を減少させることである。

#### 【0005】

本発明の目的は、複合金属酸化物層が、元素Al、Ga、In、B、Y、La、Ge、Si、P、As、Sb、Bi、Ce、Ti、Zr、Nb、及びTaのうちの1又は複数を含むことで達成できる。

#### 【0006】

本発明による前記元素の添加によって、スパッタリングプロセスの間の効率の改良と並んで、重要な層の性質の全てにおいてかなりの改良が得られる。ここでこれらの元素は、例外なく周期表のIII、IV、及びV属又はその亜族に属する。

#### 【0007】

本発明によって添加される元素、例えばAl及びSbの添加によって作られる混合酸化物の質的な組成は、金属Zn及びSnの量の選択に依存して、 $ZnO \cdot ZnSnO_3 \cdot Zn_2SnO_4 \cdot ZnAl_2O_4 \cdot ZnSb_2O_6$  である。結晶化においては、これらの酸化物のいくらかが、原子レベルで特に密なスピネル構造を作る。層の性質に関して得られる改良は、添加された前記元素を組み込むことによるスピネル構造で得られる特に高密度の充填でおそらく説明することができ、スパッタリングプロセスの間の良好な影響は、前記添加された元素を組み込むことによる混合酸化物の導電性の増加におそらく起因している。密な結晶構造によって層は、特に高い機械的及び化学的安定性を示すだけでなく、この層への又はこの層を通る拡散プロセスも遅らせる。これは、前記層又は積層体の任意の

他の層における改質が開始する危険性を減少させる。この改質は、特に熱処理及び貯蔵プロセスの間の、水分子及び酸素及び $\text{Na}^+$  及び適用可能な場合（すなわち、積層体が $\text{Ag}$ 層を含む場合）の $\text{Ag}^+$  の拡散に起因することがある。

#### 【0008】

スピネル構造を最密化するために、添加する元素のイオン半径が $\text{Zn}^{2+}$  及び $\text{Sn}^{4+}$  のイオン半径とあまり変わらないことが特に好ましい。ここで、 $\text{Zn}^{2+}$  及び $\text{Sn}^{4+}$  のイオン半径はそれぞれ $0.83 \text{ \AA}$  及び $0.74 \text{ \AA}$  である。この条件は特に元素 $\text{Al}$  及び $\text{Sb}$  の場合に満足される。ここでそれぞれのイオン半径は、 $\text{Al}^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$ 、及び $\text{Sb}^{5+} = 0.62 \text{ \AA}$  である。他方で、上述のように、少なくとも部分的に結晶化した層に上述の元素を組み込むと、ターゲット表面自身と並んで、コーティング容器の壁及びアノード面の酸化物堆積物の導電性が増加する。結果として、スパッタリングプロセスの間のターゲットの操作時間がかなり改良され、それによって層の性質が改良されるだけでなく、スパッタリングプロセスにおいても改良を見出すことができる。

#### 【0009】

本発明によって複合金属酸化物層に加えられる元素の量は、全金属重量に対して、好ましくは $0.5 \sim 6.5 \text{ wt\%}$  である。

#### 【0010】

特に有利であることが見出された複合金属酸化物の組成は、金属の全重量に対して、 $\text{Zn}$ の量が $35 \sim 70 \text{ wt\%}$  であり、 $\text{Sn}$ の量が $29 \sim 64.5 \text{ wt\%}$  である。この複合金属酸化物層の製造のためには、 $\text{Zn}$ が $50 \sim 70 \text{ wt\%}$ 、特に $66 \sim 69 \text{ wt\%}$ 、 $\text{Zn}$ が $29 \sim 50 \text{ wt\%}$ 、特に $29 \sim 32 \text{ wt\%}$ 、及び $\text{Al}$ 又は $\text{Sb}$ が $1 \sim 4 \text{ wt\%}$ （特に $1.5 \sim 3 \text{ wt\%}$ ）の合金ターゲットを使用することが好ましい。

#### 【0011】

本発明の複合金属層は特に、銀でできた金属機能層を有する反射積層体でうまく使用することができる。そのような積層体においては、それらは、結合層若しくは反射防止層として、上側に堆積する銀層のための凝縮層として、銀層の上側若しくは下側のブロック層として、並びに積層体の上部層及び／又は下部層の領

域の下層として、使用することができる。

【0012】

本発明の積層体の図に示す態様を以下で詳細に説明する。この説明では、本発明の積層体によって達成される性質を、従来技術の対応する積層体の性質とそれぞれ比較している。

【0013】

層の性質を評価するために、全ての試料について10種類の試験を行った。試験は以下のようなものである。

【0014】

[A. 割れ硬さ]

この場合には、所定の速度で重量をかけた針で層に線を付ける。割れが発生する重量を、割れ硬さの測定値として利用する。

【0015】

[B. 水の中での貯蔵の後の割れ硬さ]

30分間にわたって20℃で水の中に貯蔵した後で、Aのように試験を行った。

【0016】

[C. ASTM2486によるエリクセン (Erichsen) 洗淨試験]

視覚的な評価。

【0017】

[D. 水の凝縮試験 (WCK)]

試料を、140時間にわたって、温度が60℃で相対湿度が100%の雰囲気に出す。視覚的な評価。

[E.  $Zn^{2+}$  浸出]

測定は、KimmelらのZ. Glastechnische Berichte 59 (1986年)、p252以下の、プレート法を使用して行う。試験は、Znを含有する積層体の耐加水分解性についての情報を与える。

【0018】

[F.  $Ag^+$  浸出]

測定は、 $Zn^{2+}$  浸出を決定するのに使用した K i m m e l らのプレート法を再び使用して行う。測定の結果は、A g 層上の誘電体層の密度に関する解析的な評価を与える。

#### 【0019】

##### [G. 塩酸試験]

この場合には、38℃において0.01NのHCl中に8分間にわたってガラス試料を浸漬し、放射性の低下をパーセントで測定する。

#### 【0020】

##### [H. 塩酸試験、視覚的な評価]

試験Gのようにしてガラス試料を塩酸中に浸漬する。評価の基準は、浸漬した縁で見出されるものである。

#### 【0021】

##### [I. EMF 試験]

この試験は、Z. S i l i k a t t e c h n i k 32 (1981年)、p. 216「U n t e r s u c h u n g e n z u r e l e k t r o c h e m i s c h e n p r u e f u n g d u e n n e r M e t a l l s c h i c h t e n」(薄い金属層の電気化学的試験に関する研究)で説明されている。これは、銀層上のカバ層の不動態的な質に関する情報、及びA g 層の耐腐食性に関する情報を与える。積層体と参照電極との電位差(mV)が小さければ小さいほど、層の質は良好である。

#### 【0022】

##### [K. 水膜試験]

試料の層側を、24時間にわたって水の薄膜と接触させる。この試験は、微量の水がガラス間に入った場合の、コーティングされた多量のガラス板の貯蔵安定性に関する情報を与える。これらの評価は視覚的に行う。

#### 【0023】

##### [比較例1]

産業的な連続マグネトロン積層では、以下の順序の層を有する従来技術の積層体を厚さ6mmのフロートガラス板に、一般的なコーティング条件で適用してい



る：

ガラス板—40nmSnO<sub>2</sub>—2nm CrNi—10nmAg—4nmCrNi —37nmSnO<sub>2</sub>—3nmZn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>

#### 【0024】

CrNi層は、Ar雰囲気中において、20wt%のCr及び80wt%のNiのCrNi合金でできたターゲットからスパッタリングする。また、Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>層は、Ar/O<sub>2</sub>雰囲気中において、52.4wt%のZn及び47.6wt%のSnのZn/Sn合金でできたターゲットから反応性スパッタリングする。

#### 【0025】

Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>の堆積の間、スパッタリング処理の最初に望ましくない電気アークが発生し、これらはコーティング欠陥をもたらす。更に、ガラス板の積み重ねのための装置で使用する吸盤の影響を、コーティングされたガラス板上で見出すことができる。

#### 【0026】

試験A～Kとして示された試験を、コーティングされたガラス板の対応する試料に行った。試験の結果は、本発明の実施例1に対応する試料に行った試験結果と共に表1にまとめてある。

#### 【0027】

##### [実施例1]

以下の順序の層を有する本発明の積層体を厚さ6mmのフロートガラス板に、同じコーティング積層体において及び同じコーティング条件で適用した：

ガラス—40nmSnO<sub>2</sub>—2nm CrNi—10nmAg—4nmCrNi —37nmSnO<sub>2</sub>—3nmZn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>n</sub>

#### 【0028】

比較例との唯一の違いは、積層体のカバー層を、68wt%のZn、30wt%のSn、及び2wt%のAlを有する合金からなるターゲットから、反応性スパッタリングしたことである。この上端のカバー層のスパッタリングの間に、望ましくない電気アークが観察されなかった。更に、望ましくない吸着の影響がこの積層体で観察されないことが予想外に分かった。

## 【0029】

この積層体で得られる試験結果は、以下の表1で与える。

【表1】

表1

試 験	比較例 1	実施例 1
A (g)	33	35
B (g)	35	55
C (1000ストローク)	1つの中程度のクラック、 複数の小さいクラック	1つの小さいクラック
D	顕著な赤色化	非常にわずかな赤色化
E (mg/25ml)	0.19	0.19
F (mg/25ml)	0.47	0.03
G ( $\Delta E$ (%))	1	0
H	赤色の筋	欠陥なし
I (mV)	95.5	86
K	欠陥なし	欠陥なし

## 【0030】

比較例による積層体と比較すると、本発明の積層体ではほとんど全ての試験において良好な結果を与えることが表1から理解できる。

## 【0031】

## [比較例2]

以下の順序の層を有する従来技術による積層体を再び、厚さ6mmのフロートガラス板に、同じコーティング積層体において及び相当するコーティング条件で適用した：

ガラス板—40nmSnO<sub>2</sub>—2nm CrNi—10nmAg—4nmCrNi —34nmSnO<sub>2</sub>—4nmZn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>—  
4.5nmTiO<sub>2</sub>

## 【0032】

$Zn_2SnO_4$  層は再び、52.4wt%のZn及び47.6wt%のSnからなる合金ターゲットからの反応性スパッタリングによって提供した。この $Zn_2SnO_4$  層の適用の間には、望ましくないアークが再び観察され、且つこれらはコーティングに欠陥をもたらした。 $TiO_2$  は、DMSカソードを有する金属チタンからの反応性スパッタリングによって提供し、作業ガスはAr/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合物からなっていた。

#### 【0033】

試験A～Kとして示される試験を、コーティングされたガラス板の試料に再び行った。試験結果は、本発明の実施例2で作った試料で得られた結果と共に、以下の表2にまとめている。

#### 【0034】

##### [実施例2]

以下の順序の層を有する本発明の積層体を厚さ6mmのフロートガラス板に、同じコーティング積層体及び同じコーティング条件で適用した：

ガラス—40nmSnO<sub>2</sub>—2nmCrNi—10nmAg—4nmCrNi—34nmSnO<sub>2</sub>—4nmZn<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>Sb<sub>z</sub>O<sub>n</sub>—4.5nmTiO<sub>2</sub>

#### 【0035】

比較例との唯一の違いは、Zn/Sn混合酸化物を含む下層を作るために、68wt%のZn、30wt%のSn、及び2wt%のSbからなる合金でできたターゲットを使用したという事実である。この合金のスパッタリングの間には、望ましくないアークが観察されなかった。

#### 【0036】

試験A～Kとして示される試験を、コーティングされたガラス板の試料に行った。試験結果は、比較例2で得られる結果と共に、以下の表2にまとめている。

#### 【表2】

表 2

試 験	比較例 2	実施例 2
A (g)	30	45~55
B (g)	35	55
C (1000ストローク)	1つの中程度のクラック	1つの小さいクラック
D (140時間)	わずかな赤色化	400時間後も欠陥なし
E (mg/25ml)	0.19	0.15
F (mg/25ml)	0.35	0.01
G ( $\Delta E$ (%))	1	0
H	赤色の筋	欠陥なし
I (mV)	80	30
K	欠陥なし	欠陥なし

## 【0037】

これらの試験結果は、比較例のスズ酸亜鉛と比較すると、 $TiO_2$  カバー層が本発明の組成の層により良い適合性を持つことを示している。これは、試験結果のかなりの改良、特に試験D（水凝縮試験）での実質的な改良及びEMF試験結果の実質的な改良から明らかである。 $Ag^+$  浸出の結果も実質的に比較的良好であり、この積層体は結果としてかなり良好な質を示す。

## 【0038】

## [比較例3]

以下の順序の層を有する積層体を再び厚さ6mmのフロートガラス板に、同じコーティング積層体において及び相当するコーティング条件で比較例として適用した：

ガラス—20nm $SnO_2$ —17nm  $ZnO$ —11nm $Ag$ —4nm $TiO_2$  —40nm $SnO_2$

## 【0039】

この積層体は、従来技術により試みられて試験された積層体である。

## 【0040】

試験A～Kとして示される試験を、この積層体でコーティングされたガラス板の試料にも行った。この試験結果は、本発明の実施例3で作った試料で得られた結果と共に、以下の表3にまとめている。

## 【0041】

## [実施例3]

比較例3に相当するコーティング条件において同じコーティング積層体で、以下の順序の層を有する本発明の積層体を厚さ6mmのフロートガラス板に適用した：

ガラス—20nmSnO<sub>2</sub>—17nm ZnO—11nmAg—1nmTi —3nmZn<sub>x</sub> Sn<sub>y</sub> Al<sub>z</sub> O<sub>n</sub> —40nm SnO<sub>2</sub>

## 【0042】

この例においては、本発明の混合酸化物複合材層は、ブロック層として、銀層に直接に配置された薄いTi層と共に機能する。

## 【0043】

対応する試料に行った試験の結果を、表3に同様に示している。

## 【表3】

表 3

試 験	比較例 3	実施例 3
A (g)	4.5	7.5
B (g)	4.5	8
C (350ストローク)	2つの傷	傷なし
D (70時間)	赤色のスポット	欠陥なし
E (mg/25ml)	0.80	0.30
F (mg/25ml)	0.60	0.20
G ( $\Delta E$ (%))	8	1
H	赤色の筋	欠陥なし
I (mV)	210	130
K	欠陥なし	欠陥なし

## 【0044】

これらの試験結果を比較すると、本発明の層をブロック層として使用すると、機械的性質及び化学的性質の両方にかなりの改良が観察されることが分かる。

## 【0045】

結果として、本発明の複合層は、堆積プロセスの単純化と、特に本発明の層を積層体の最後の層又は積層体の最後の層（最も外側の層）のすぐ下の層で使用する場合の、本発明の複合層を含む積層体の化学的及び機械的耐久性の増加との両方をもたらす。この種の層は、誘電体層金属酸化物として使用する積層体をより抵抗性にすることを可能にし、それらの積層体の耐久性を、窒化ケイ素のような窒化物でできた代わりの誘電体層を使用する積層体の耐久性に近付けることを可能にする。複合酸化物層においてA1でなくSbを選択すると、耐久性の改良は比較的大きくなると考えられる。

## 【0046】

本発明は、ガラス基材又は他の透明基材、特に上述のように有機ポリマーでできた透明基材で 사용할 ことができる。

## 【0047】

本発明の層は、保護のための薄いオーバーコーティング層として、又は「ブロック」層（この用語は、酸素の存在下での反応性スパッタリングによって続く金属酸化物の層を堆積させる場合の劣化から、この層がAgの様な金属の機能層を保護することを意味している）として、例えば約2～6nmの厚さで使用することができる。この層が有意の光学的役割を行うようにして使用する場合、この層の厚さは比較的厚い厚さ、例えば7～50nmでよい。

## 【0048】

本発明の層は、薄い干渉層の多くの積層体、特にAg層のような低放射率の機能層又は太陽光防止性の機能層を有する積層体に組み込むことができる。ヨーロッパ特許第638, 528号、同第718, 250号、同第844, 219号、同第847, 965号、フランス国特許第98/13249号、及び同第98/13250号明細書で説明されるように、積層体は1又は複数のAg層を含むことができる。積層体は他の種類の機能層、例えばヨーロッパ特許第511, 901号明細書で説明されるようなNi-Cr合金若しくは鋼のような金属の機能層、又はTiN若しくはZrNの様な窒化物の機能層を含むこともできる。

## 【0049】

本発明の誘電体層は、反射防止積層体の一部であってよい。この積層体は例えば、ヨーロッパ特許第728, 712号又は国際公開第97/43224号明細書で説明されるような積層体である。また本発明の積層体は、熱的、光学的、電気的な機能を持ち、且つ屈折率が2程度の誘電体/酸化物層を使用する任意の他の積層体であってもよい。

## 【0050】

これらの基材を使用して、モノリシック（単一基材）グレージング（glazing）、積層グレージング、又は多重グレージング（2重グレージング、風防等）を製造することもできる。これらは建築物、自動車に取り付けて使用することもでき、またディスプレイパネルとして使用することもできる。

## 【0051】

本発明の層を組み込んでいるいくつかの積層体を以下に例示する。

透明基材／SnO<sub>2</sub>／ZnO／Ag／NiCrのような随意のブロック層／SnO<sub>2</sub>／ZnSnO:Al  
又はSb

透明基材／SnO<sub>2</sub>／ZnO／Ag／NiCr又はTiのような随意のブロック層／SnO<sub>2</sub>／Si  
O<sub>2</sub>／SnO<sub>2</sub>／ZnSnO:Al又はSb

【0052】

積層体は2つのAg層を含んでいてもよい。

【0053】

Al又はSbのような金属ターゲットに添加される金属の量は、そのターゲット  
トで得られる層におけるそれらの量とほぼ同じであることも重要である。

【0054】

当然に積層体は本発明の層を複数含んでいてもよく、特にブロック層としての  
本発明の層とオーバーコーティングとしての本発明の層を含むことができる。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No.  
PCT/FR 99/02548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7<sup>0</sup> C03C17/36 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7<sup>0</sup> C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 751 099 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2 January 1997 (1997-01-02) page 4, line 26 - line 54; claims	1,2,5-16
X	EP 0 675 550 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4 October 1995 (1995-10-04) page 3, line 6 - page 4, line 7; example 1	1-4, 12-14
X	GB 2 256 282 A (ELMWOOD SENSORS) 2 December 1992 (1992-12-02) page 1 - page 2 page 4, line 5 - line 9	1-4, 12-14
A	EP 0 343 695 A (PPG INDUSTRIES INC) 29 November 1989 (1989-11-29) the whole document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 January 2000

Date of mailing of the international search report

25/01/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patankaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Van Bommel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. J. Appl. Application No

PCT/FR 99/02548

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0751099 A	02-01-1997	CA 2179853 A	27-12-1996
		DE 69604132 D	14-10-1999
		JP 9085893 A	31-03-1997
		US 5763064 A	09-06-1998
EP 0675550 A	04-10-1995	US 5397920 A	14-03-1995
		JP 7291628 A	07-11-1995
GB 2256282 A	02-12-1992	NONE	
EP 0343695 A	29-11-1989	US 4610771 A	09-09-1986
		AT 85312 T	15-02-1993
		AT 70818 T	15-01-1992
		AU 561315 B	07-05-1987
		AU 4839085 A	12-06-1986
		CA 1269060 A	15-05-1990
		CN 1020639 B	12-05-1993
		DE 3585025 A	06-02-1992
		DE 3587078 A	18-03-1993
		DK 494185 A	30-04-1986
		EP 0183052 A	04-06-1986
		ES 548274 A	16-07-1986
		FI 854214 A	30-04-1986
		HK 91192 A	27-11-1992
		IN 164035 A	31-12-1988
		JP 2117243 C	06-12-1996
		JP 6062319 B	17-08-1994
		JP 61111940 A	30-05-1986
		KR 9207499 B	04-09-1992
		NO 854274 A, 8,	30-04-1986
		NZ 213849 A	27-03-1990
		CA 1288383 A	03-09-1991
		US 4716086 A	29-12-1987
		US 4948677 A	14-08-1990

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	メモード (参考)
C 2 3 C	14/06	C 2 3 C	14/06
(72) 発明者	カイザー, ビルフリート		N
	ドイツ連邦共和国, デー—04860 トルガ ウ, シュトラーセ デス フリーデンス 52		
(72) 発明者	シンドラー, ヘルベルト		
	ドイツ連邦共和国, デー—04860 トルガ ウ, パブローネルダーリンク 51		
(72) 発明者	フランク—ヘン, ロルフ		
	ドイツ連邦共和国, デー—09599 フライ ベルク, フランツ—ケグラ—リンク 93		
F ターム (参考)	4F100 AA12E AA17B AA19B AA20B AA21B AA25B AA26B AA27B AA28B AA29B AA33B AB24B AB24C AB31D AG00A AK01E AT00A EH66 JN06 YY00B 4G059 AA01 AC04 AC06 DA01 DA06 DA07 DB02 EA02 EA04 EA07 EB04 GA02 GA04 GA14 4K029 AA09 BA04 BA17 BA25 BA47 BA48 BA49 BA50 BC07 BD09 CA06 DC04		

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成18年11月30日(2006.11.30)

【公表番号】特表2002-528372(P2002-528372A)

【公表日】平成14年9月3日(2002.9.3)

【出願番号】特願2000-578259(P2000-578259)

【国際特許分類】

C 0 3 C 17/36 (2006.01)

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 17/06 (2006.01)

B 6 0 J 1/00 (2006.01)

C 0 3 C 17/245 (2006.01)

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

【F I】

C 0 3 C 17/36

B 3 2 B 9/00 A

B 3 2 B 17/06

B 6 0 J 1/00 H

C 0 3 C 17/245 A

C 2 3 C 14/06 N

【手続補正書】

【提出日】平成18年10月10日(2006.10.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn及びSnを含有する合金ターゲットからの反応性カソードスパッタリングによって作られた少なくとも1種の複合金属酸化物層を含む積層体であって、前記複合金属酸化物層が、元素Al、Ga、In、B、Y、La、Ge、Si、P、As、Sb、Bi、Ce、Ti、Zr、Nb、及びTaのうちの1又は複数を含むことを特徴とする透明基材のための積層体。

【請求項2】 前記元素Al、Ga、In、B、Y、La、Ge、Si、P、As、Sb、Bi、Ce、Ti、Zr、Nb、及び／又はTaの、前記複合金属酸化物層における量が、全金属の量に対して0.5～6.5wt%であることを特徴とする請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 前記複合金属酸化物層が、全金属の量に対してそれぞれ、35～70wt%のZn及び29～64.5wt%のSnを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の積層体。

【請求項4】 前記複合金属酸化物層が、66～69wt%のZn、29～32wt%のSn、及び1～4wt%のAl又はSbを含有することを特徴とする請求項3に記載の積層体。

【請求項5】 前記複合金属酸化物層が、金属でできた1又は複数の機能層を有する積層体の、下側反射防止層及び／又は上側反射防止層であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項6】 前記複合金属酸化物層が、多層積層体の拡散バリアー層であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体。

【請求項 7】 前記複合金属酸化物層が、上側反射防止層及び／又は下側反射防止層の下層であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 8】 層の順序が、基材－ $\text{SnO}_2$ － $\text{Me}$ － $\text{Ag}$ － $\text{Me}$ － $\text{SnO}_2$ － $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$ であり、 $\text{Me}$ がブロック金属又はブロック合金であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体。

【請求項 9】 層の順序が、基材－ $\text{SnO}_2$ － $\text{Me}$ － $\text{Ag}$ － $\text{Me}$ － $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$ － $\text{SnO}_2$ であり、 $\text{Me}$ がブロック金属又はブロック合金であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体。

【請求項 10】  $\text{SnO}_2$ ／ $\text{ZnO}$ ／ $\text{Ag}$ ／随意のブロック層／ $\text{SnO}_2$ ／ $\text{ZnSnO}$ ： $\text{Al}$ 若しくは $\text{Sb}$ 、の順序、又は $\text{SnO}_2$ ／ $\text{ZnO}$ ／ $\text{Ag}$ ／随意のブロック層／ $\text{SnO}_2$ ／ $\text{SiO}_2$ ／ $\text{SnO}_2$ ／ $\text{ZnSnO}$ ： $\text{Al}$ 若しくは $\text{Sb}$ 、の順序によって特徴付けられる請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 11】 金属又は窒化物の少なくとも 1 つの機能層を持つことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 12】 太陽光防止性、低放射率反射防止性、又は電氣的機能を持つことを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 13】 前記複合層がスピネル構造であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の積層体。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の積層体によって少なくとも 1 つの面をコーティングされた硬質又は可撓性のポリマー材料又はガラスの透明基材。

【請求項 15】 請求項 14 に記載の基材を組み込んだモノリシック、積層、又は多重グレーディング。

【請求項 16】  $\text{Zn}$ 及び $\text{Sn}$ と、元素 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ のうちの少なくとも 1 つの元素とを含む金属ターゲットからの反応性スパッタリングによって、前記複合層を堆積させることを特徴とする請求項 1～13 のうちの 1 項に記載の積層体の製造方法。